

特開平5-194943

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06

Z 6917-4H

11/00

F 6917-4H

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数2(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平4-203318

(22)出願日 平成4年(1992)7月30日

(31)優先権主張番号 特願平3-195250

(32)優先日 平3(1991)8月5日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

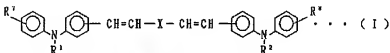
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

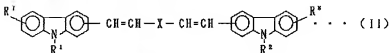
【目的】 Tgおよび融点が高く長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を開発すること。

【構成】 一般式(I)

【化1】

(式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> およびXは明細書に記載した通りである。) または、一般式(II)

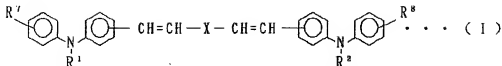
【化2】

(式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> およびXは明細書に記載した通りである。) で表される化合物を正孔注入材料

として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

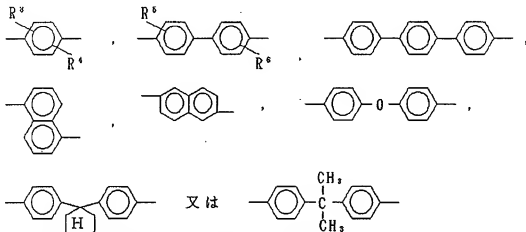


(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアルキル基置換アリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基置換アリール基または炭素数 6～20 のアルコキシ基置換アリール基を示す。 $R^7$  および  $R^8$

【化 1】

はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 1～10 のアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリールオキシ基を示す。また、X は式

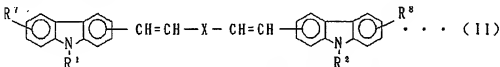
【化 2】



(ここで、 $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のアルコキシ基を示す。) で表される 2 価の基を示す。) または、一

一般式 (II)

【化 3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および X は前記と同じである。) で表される化合物を正孔注入材料として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の化合物からなる薄膜を正孔注入層として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

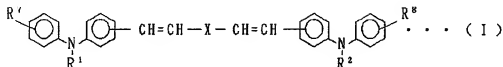
【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくはガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) および融点の高い正孔注入材料を用いた、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 エレクトロルミネッセンス素子 (EL 素子) は、自己発光のため視認性が高く、また、完全固体素子であり、耐衝撃性に優れるという特徴を有していることから、現在、無機・有機化合物を用いた様々な素子が提案され、かつ、

EL 素子は印加電圧を大幅に低下させることができるので、各種材料や素子の開発が進められている。前記有機 EL 素子の構成については、様々なものがあるがITO/正孔注入層/発光層/陰極の素子構成における正孔注入層の材料として、芳香族第 3 級アミンを用いることが開示されている (特開昭 63-295695 号公報)。この芳香族第 3 級アミンの特に好ましい例としては、Q<sup>1</sup>-G-Q<sup>2</sup> の構造式で表されている。ここで、Q<sup>1</sup> と Q<sup>2</sup> はそれぞれ独立に芳香族第 3 級アミンであり、G はアリーレン、シクロアルキレンあるいはアルキレン基のような連結基または炭素-炭素結合基である。この素子構成により 20V 以上の印加電圧で数百 cd/m<sup>2</sup> の高輝度を可能とした。しかし、ここで用いられる正孔注入材料である例えば、N、N、N'、N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル; 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン等を用いた正孔注入層は、時間とともに再結晶化が生じるため、素子のピンホールの形成や通電劣化が時間とともに進行し、長寿命の素子を得るためには問題があった。

の融点が200℃以下と低く、また非晶状態においてはガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が90℃以下であり、その結果、耐熱性が小さく、熱的劣化が室温においても進行するためであった。また、スチリルアミン誘導体を正孔注入層として用いた技術が開示されている(特開平3-54289号公報)が、これもまた正孔注入層のT<sub>g</sub>が90℃以下であり上記問題点は解決されていなかった。さらに、素子材料としてジスチリルベンゼン誘導体を用いた技術が開示されている(特開平3-163187号公報)が、これも正孔注入層のT<sub>g</sub>が90℃以下であり上記問題点は解決されていなかった。



【0006】(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアルキル基置換アリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基置換アリール基または炭素数6~20のアルコキシ基置換アリール基を示す。R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> はそれぞれ独立に水素、炭素数1~10

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、T<sub>g</sub> および融点が高いジスチリルベンゼン誘導体を正孔注入材料に用いることにより、長寿命の有機EL素子が得られることを見出した。

【0004】本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、一般式(I)

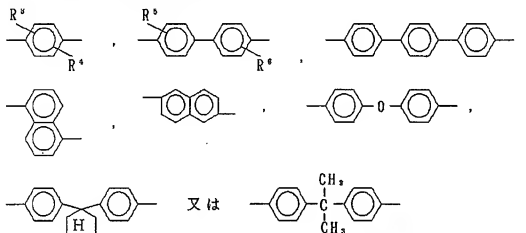
【0005】

【化4】

のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基または炭素数6~20のアリールオキシ基を示す。また、Xは式

【0007】

【化5】

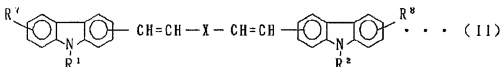


【0008】(ここで、R<sup>3</sup> ~ R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に水素、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアルコキシ基を示す。)で表される2価の基を示す。

す。)または、一般式(II)

【0009】

【化6】



【0010】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> およびXは前記と同じである。)で表される化合物を正孔注入材料として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0011】本発明において、正孔注入材料として用いられる化合物は、上記一般式(I)または(II)で表される化合物である。ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-

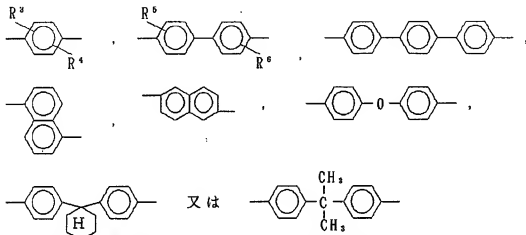
チル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等)、炭素数6~20のアリール基(フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントラニル基等)、炭素数6~20のアルキル基置換アリール基(トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基等)、炭素数6~20のアルコキシ基置換アリール基(メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、メトキシナフチル基、

キシ基置換アリール基（フェノキシフェニル基，ナフオキシフェニル基，フェノキシナフチル基，フェノキシアントラニル基等）を示し、 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基（メチル基，エチル基，*n*-プロピル基，*i*-プロピル基，*n*-ブチル基，*i*-ブチル基，*sec*-ブチル基，*tert*-ブチル基，イソペンチル基，*tert*-ペンチル基，ネオペンチル基，イソヘキシル基，ヘプチル基，オクチル基，ノニル基，デシル基等）、炭素数6～20のアリール基（フェニル

基，ナフチル基，ビフェニル基，アントラニル基，フェナントラニル基等）、炭素数1～10のアルコキシ基（メトキシ基，エトキシ基，*n*-プロポキシ基，*i*-プロポキシ基，*n*-ブトキシ基，*i*-ブトキシ基，*sec*-ブトキシ基，*tert*-ブトキシ基，*t*-ペントキシ基等）または炭素数6～10のアリールオキシ基（フェノキシ基，ナフチルオキシ基等）を示す。さらに、Xは式

【0012】

【化7】



【0013】で表される2価の基を示す。ここで、 $R^3$ ～ $R^6$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10のアルキル基（メチル基，エチル基，*n*-プロピル基，*i*-プロピル基，*n*-ブチル基，*i*-ブチル基，*sec*-ブチル基，*tert*-ブチル基，イソペンチル基，*t*-ペンチル基，ネオペンチル基，イソヘキシル基，ヘプチル基，オクチル基，ノニル基，デシル基等）、または炭素数1～10のアルコキシ基（メトキシ基，エトキシ基，*n*-プロポキシ基，*i*-プロポキシ基，*n*-ブトキシ基，*i*-ブトキシ基，*sec*-ブトキシ基，*tert*-ブトキシ基，イソペンチルオキシ基，*t*-ペンチルオキシ基，ネオペンチルオキシ基，イソヘキシルオキシ基，ヘプチルオキシ基，オクチルオキシ基，ノニルオキシ基，デシルオキシ基等）を示す。

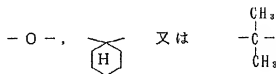
【0014】本発明で用いられる一般式（I）または一般式（II）で表される化合物は、1分子中に2つのメチリデン（ $\text{—H—C=CH—}$ ）単位を有し、このメチリデン単位の幾何異性によって、4通りの組合わせ、すなわち、シス-シス、トランス-シス、シス-トランスおよびトランス-トランスの構造がある。本発明の正孔注入材料は、それらのいずれのものであってもよいし、幾

何異性体の混合したものでよい。特に好ましくは、全てトランス体のものである。

【0015】本発明のEL素子における一般式（I）または一般式（II）で表される化合物では、Xとして上述したような2価の基を用い、またTgが90℃を超えるような構造を選択することが好ましい。例えば、結合位置については、フェニレン基では1，4結合位、ビフェニレンでは4，4'結合位またはターフェニレン基では4，4'''結合位であり、共役系を切る2価の基としては、

【0016】

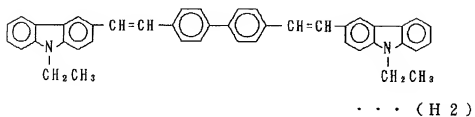
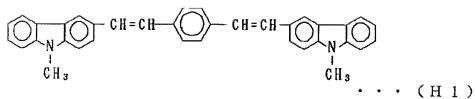
【化8】



【0017】等が挙げられる。このような一般式（I）または（II）で表される正孔注入材料の具体例としては

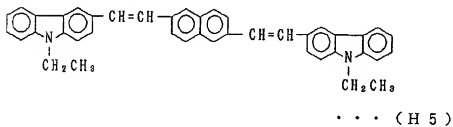
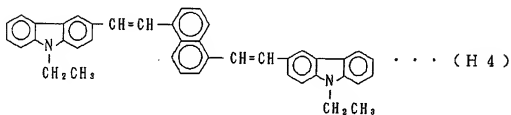
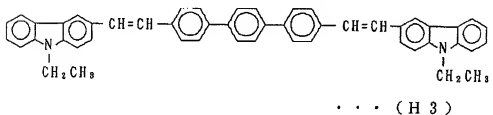
【0018】

【化9】



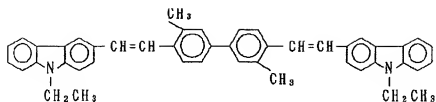
【0019】

【化10】

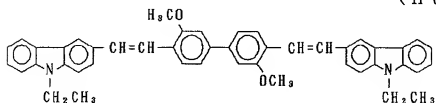


【0020】

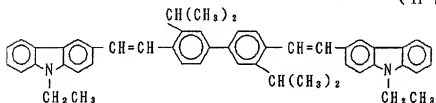
【化11】



... (H 6)



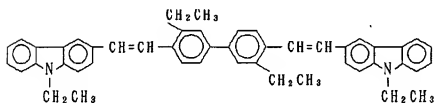
... (H 7)



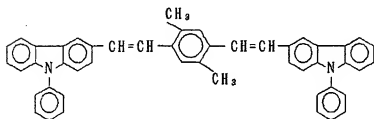
... (H 8)

【0021】

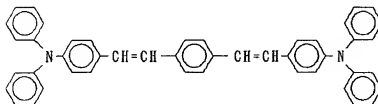
【化12】



... (H 9)



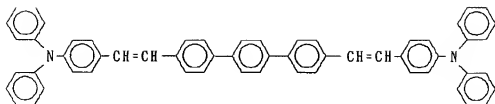
... (H 10)



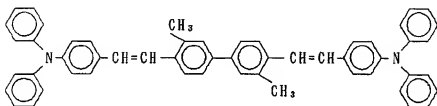
... (H 11)

【0022】

【化13】



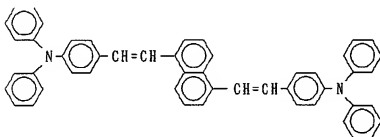
• • • ( H 1 2 )



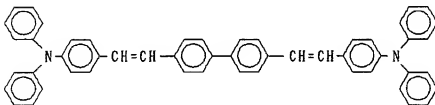
• • • ( H 1 3 )

【 0 0 2 3 】

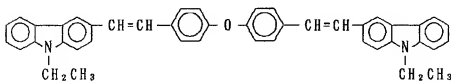
【 化 1 4 】



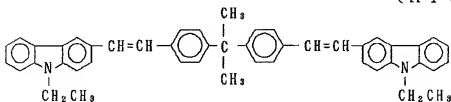
• • • ( H 1 4 )



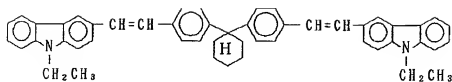
• • • ( H 1 5 )



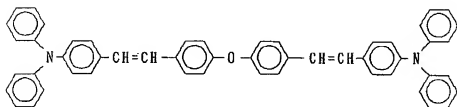
• • • ( H 1 6 )



• • • ( H 1 7 )



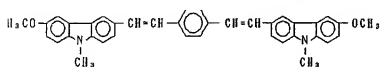
... (H 1 8)



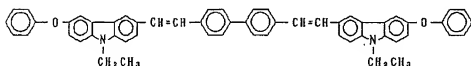
... (H 1 9)

【0025】

【化16】



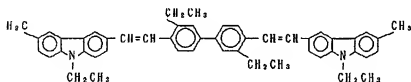
... (H 2 0)



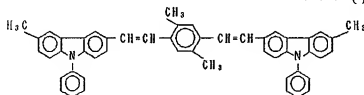
... (H 2 1)

【0026】

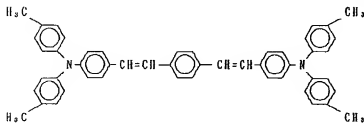
【化17】



... (H 2 2)



... (H 2 3)

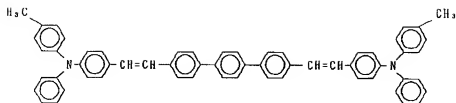


... (H 2 4)

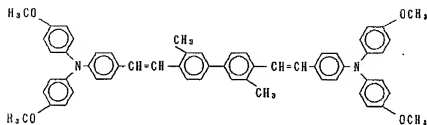
【0027】

【化18】





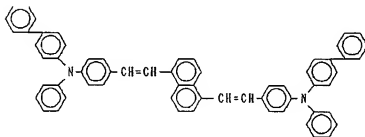
... ( H 2 5 )



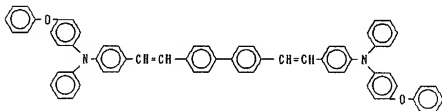
... ( H 2 6 )

【 0 0 2 8 】

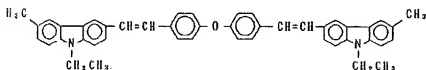
【 化 1 9 】



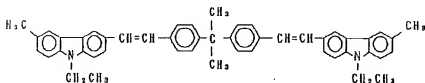
... ( H 2 7 )



... ( H 2 8 )



... ( H 2 9 )



... ( H 3 0 )

【 0 0 2 9 】等が挙げられる。上記一般式 ( I ) または ( II ) で表される化合物 H 1 ~ H 3 0 は、ホスホン酸エステルとアルデヒドの混合溶液 ( 溶媒 : エタノール , ペ

チルホルムアミド ( DMF ) , ジメチルスルホキシド ( DMSO ) 等) を塩基 ( NaH , NaNH<sub>2</sub> , ROM ( R : アルキル基 , M : Li , Na , K 等 ) ) の存在下

r反応により容易に合成することができる (Horner L.; Hoffmann H.; Wippel H.G.; Chem. Ber., (1959) 92, 24 99参照)。

【0030】本発明で用いられる正孔注入材料は、上記一般式 (I) または (II) で表される化合物からなり、これは正孔注入層の材料としては勿論、発光層の材料としても利用することができる。本発明の有機EL素子における正孔注入層は、上記正孔注入材料よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をEL素子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。この正孔注入層の正孔注入材料は、電場を与えられた二個の電極間に配置されて陽極からの正孔の注入を容易にすると共に、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電圧で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好ましい正孔注入材料は、 $1.0^4 \sim 1.0^6$  ボルト/V<sup>2</sup> の電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも  $1.0^{-6}$  cm<sup>2</sup>/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。

【0031】本発明の有機EL素子における積層構造は、(1) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極の順に積層、(2) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極の順に積層、(3) 陽極/発光層/電子注入層/陰極の順に積層あるいは(4) 陽極/発光層/陰極をこの順序で積層したものが好ましい。なお、これらの有機EL素子は、支持基板上に形成することが好ましい。本発明の有機EL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充當される。このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm~1 μm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシ

2 O<sub>3</sub>、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10~500 nm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0032】また、本発明では、発光層の発光材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。なお、上記一般式 (I) または (II) で表される化合物を発光層の一部に混入することもできる。

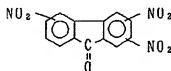
【0033】発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物等薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセレン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質等を挙げることができる。

【0034】上記ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載されているものを用いることができ、その代表例としては、2, 5-ビス (5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) 1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス (5, 7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン; 4, 4'-ビス (5, 7-ジ- (2-メチル-2-プロチル) -2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン; 2, 5-ビス (5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン; 2, 5-ビス (5-*a*, *a*-, *o*-ジメチルベンジル) -2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン; 2, 5-ビス (5, 7-ジ- (2-メチル-2-プロチル) -2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルチオフェン; 2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン; 4, 4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル; 5-メチル-2- (2- (4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル) ビニル) ベンゾオキサゾール; 2- (2- (4-クロロフェニル) ビニル) ナフト (1, 2-d) オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'- (p-フェニレンジビニレン) -ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2- (2- (4- (2-ベンゾイミダゾリル) フェニル) ビニル) ベンゾイミダゾール; 2- (2- (4-カルボキシフェ

ール系等の蛍光増白剤が挙げられる。

【0035】上記金属チレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に記載されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ペンゾ(f)-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキソド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオン等が挙げられる。

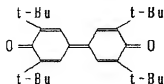
【0036】他には、欧州特許第0373582号明細書に記載のジステチルベンゼン誘導体、同0388768号明細書に記載のジメチリデン誘導体、特開平2-191694号公報のクマリン誘導体、特開平2-252793号公報のジステチルピラジン誘導体、特開平2-196885号公報のペリレン誘導体、特開平2-255789号公報のナフタレン誘導体、特開平2-289676号公報および同2-88689号公報のフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報のステリ



【0038】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3(1988), p.681等に記載されている

【0039】

【化21】



【0040】などのジフェニルキノン誘導体、などのチオピランジオキシド誘導体、J. J. Appl. Phys., 27, L 269(1988)等に記載されている

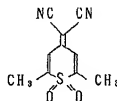
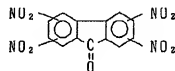
【0041】

【化22】

ルアミン誘導体および同2-289675号公報のシクロペンタジエン誘導体等、目的とする発光色および性能等から適宜選択することができる。上記の有機化合物からなる発光層は、所望に応じて2層以上の積層構造でもよく、米国特許第4,769,292号明細書に開示されているように蛍光物質を加えて形成してもよい。この場合上記有機化合物は薄膜状の層であり、発光領域の機能の注入機能および発光機能の一部を受け、一方、蛍光物質はその有機化合物の層の中に微量(数モル%以下)存在させ、電子と正孔の再結合に反応して発光するといった発光機能の一部を担っている。さらに、発光領域に用いる有機化合物は薄膜性を有していない化合物であってもよく、このような化合物の例としては、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン; 1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン; テトラフェニルシクロペンタジエン等が挙げられる。しかし、これらの薄膜性を有しない材料は、素子の寿命が短い欠点を有する。一方、本発明の有機EL素子では、電子注入層はなくてもよいが、電子注入層を有するものが更に好ましく、発光性能が一段と向上する。電子注入層は電子を伝達する化合物よりなる。電子注入層を形成する電子注入材料の好ましい例としては、

【0037】

【化20】

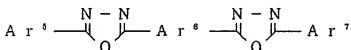
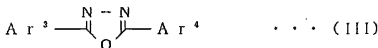
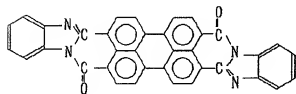
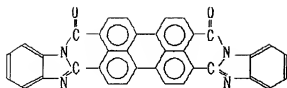


【0042】などのチオピランジオキシド誘導体、J.

J. Appl. Phys., 27, L 269(1988)等に記載されている

【0043】

【化23】



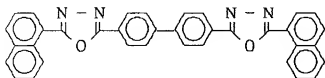
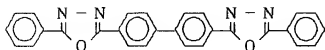
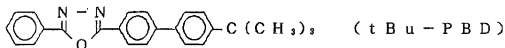
・ ・ ・ (IV)

【0046】(式中、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  および  $\text{Ar}^7$  はそれぞれ独立にアリール基を示し、 $\text{Ar}^6$  はアリーレン基を示す。これらのアリール基およびアリーレン基は置換されていて、置換されていないかともよい。)で表される化合物を挙げることができる。ここで、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン

基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この一般式(III)および(IV)で表される化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。この一般式(III)および(IV)で表される化合物の具体例としては、

【0047】

【化25】



【0048】

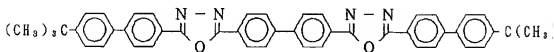
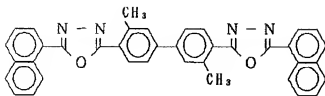
【化26】

【0044】で表される化合物、特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体などをあげることができる。

また、次の一般式(III)および(IV)

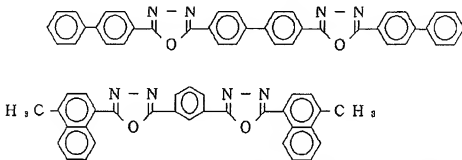
【0045】

【化24】



【0049】

【化27】



【0050】等が挙げられる。このような素子材料を用いて、前述した（１）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極の構成の有機ＥＬ素子を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて製膜する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に１０nm～１μm、特に２００nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に正孔注入材料を薄膜状に形成して正孔注入層とする。この際の薄膜化方法は、スピノコート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、およびピンホールが生成しないことから、とりわけ真空蒸着法が好ましい。薄膜化に際して蒸着法を採用する場合、その蒸着の条件は、例えばポート加熱温度５０～４００℃、真空度１０<sup>-５</sup>～１０<sup>-３</sup>Pa、蒸着速度０．０１～５nm／秒、基板温度－５０～＋３００℃の範囲で膜厚５nm～５μmとなるように選定すればよい。なお、上述した条件は、化合物の種類および分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なり、一義的に定めることはできないが、ポートの加熱温度を化合物が分解しない温度にと定めることが好ましい。この正孔注入層の形成後、発光材料を例えば真空蒸着法により、上記発光層の上に積層薄膜化する。この際の蒸着条件は、前記発光層の形成の際の条件と同様である。次いで、電子注入層も同様にして形成する。その後、対向電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚５０～２００nmで形成すれば、目的の有機ＥＬ素子が作成される。ここで、正孔注入層／発光層／電子注入層の順序を、電子注入層／発光層／正孔注入層に変えて、電極／電子注入層／発光層／正孔注入層／電極の順に作製してもよい。

【0051】また、（２）陽極／正孔注入層／発光層／

注入輸送層、発光層、対向電極を上記（１）の有機ＥＬ素子と同様に形成すれば、目的とする上記（２）の構成の有機ＥＬ素子が作成される。

【0052】さらに、（３）陽極／発光層／陰極の構成の有機ＥＬ素子を作成するには、前述の（１）の構成の有機ＥＬ素子を作成する際に、正孔注入層および電子注入層の形成を省略すればよい。また、一対の電極間に正孔注入材料、発光材料、電子注入材料を混合させた形で電極間に挟持させ発光層とした、陽極／発光層／陰極からなる素子の場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陰極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の結着剤等からなる溶液を塗布するか、またはこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0053】以上のようにして得られた本発明の有機ＥＬ素子は、印加電圧が交流の場合（交流駆動）には、陽極側にプラスの電圧が印加されているバイアス状態の時のみ発光が観測される。また、印加電圧が直流の場合（直流駆動）には、陽極側にプラスの電圧を印加することにより常に発光が観測される。

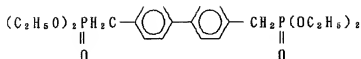
【0054】

【実施例】次に本発明を合成例、実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

合成例１

【0055】

【化28】



【0056】で表されるホスホン酸エステル1.8 gをアルゴン雰囲気下でDMSO 20ミリリットルに溶解し、カリウム-tert-ブトキシド (tBuOK) 1.0 gを加えた。その後、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアリデヒド2.0 gを加え、室温で5時間攪拌した。得られた反応物へメタノール100ミリリットルを加えた結果、黄色の粉末が析出した。この粉末にI<sub>2</sub>を含むベンゼン溶液を加え再結晶させたところ、0.8 gの黄色の粉末を得た。得られた生成物の融点は300℃以上であった。

【0057】また、プロトン核磁気共鳴 (1H-NMR スペクトル)、赤外吸収 (IR) スペクトルおよび元素分析の測定結果を以下に示す。

① 1H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>, 標準: テトラメチルシラン (TMS))

δ (ppm) = 6.9~8.5 (m, 26H: 中心ビフェニ

レン環およびカルバゾール環のH)

δ (ppm) = 4.3 (q, 4H: エチル基のメチレン (-CH<sub>2</sub>-))

δ (ppm) = 1.4 (t, 6H: エチル基のメチル (-CH<sub>3</sub>-))

② IR スペクトル (KBr錠剤法)

ν<sub>C=C</sub>: 1600 cm<sup>-1</sup> (C=Cの伸縮振動)

δ<sub>C-H</sub>: 975 cm<sup>-1</sup> (C-Hの面外変角振動)

③ 元素分析 (カッコ内は理論値)

C: 88.82% (89.15)

H: 5.98% (6.12)

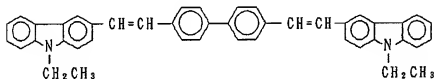
N: 4.45% (4.73)

元素構成: C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>

上記の測定結果より、得られた化合物は

【0058】

【化29】



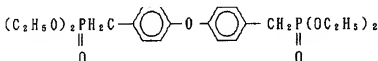
... (H 2)

【0059】であることが確認された。

【0060】合成例2

【0061】

【化30】



【0062】で表されるホスホン酸エステル1.8 gをアルゴン雰囲気下でDMSO 20ミリリットルに溶解し、tBuOK 1.0 gを加えた。その後、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアリデヒド2.0 gを加え、室温で5時間攪拌した。得られた反応物へメタノール100ミリリットルを加えた結果、白色の粉末が析出した。この粉末にI<sub>2</sub>を含むベンゼン溶液を加え再結晶させたところ、0.8 gの白色の粉末を得た。得られた生成物の融点は237~238℃であった。

【0063】また、プロトン核磁気共鳴 (1H-NMR スペクトル)、赤外吸収 (IR) スペクトルおよび元素分析の測定結果を以下に示す。

① 1H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>, 標準: テトラメチルシラン (TMS))

δ (ppm) = 6.9~8.1 (m, 28H: 芳香族環およ

びカルバゾール環のH) δ (ppm) = 4.25 (q, 4H: エチル基のメチレン (-CH<sub>2</sub>-))

δ (ppm) = 1.4 (t, 6H: エチル基のメチル (-CH<sub>3</sub>-))

② IR スペクトル (KBr錠剤法)

ν<sub>C=C</sub>: 1600 cm<sup>-1</sup> (C=Cの伸縮振動)

δ<sub>C-H</sub>: 975 cm<sup>-1</sup> (C-Hの面外変角振動)

③ 元素分析 (カッコ内は理論値)

C: 86.53% (86.81)

H: 5.72% (5.96)

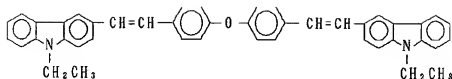
N: 4.32% (4.60)

元素構成: C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O

上記の測定結果より、得られた化合物は

【0064】

【化31】



【0065】であることが確認された。

【0066】合成例3～20

下記第1表に示したホスホン酸エステル、アルデヒド、  
溶媒および塩基を用いたこと以外は、合成例1と同様の

反応を行った。

【0067】

【表1】

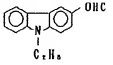
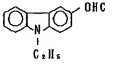
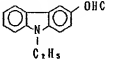
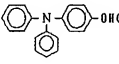
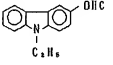
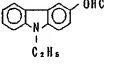
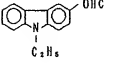
第1表

合成例	ホスホン酸エステル
3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
4	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
8	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
9	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

【0068】

【表2】

第1表(続き)

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
3	H 6		DMSO	t BuOK
4	H 7		DMSO	n BuLi (1.67当量) (7.49当量)
5	H 18		DMSO	t BuOK
6	H 19		DMSO	t BuOK
7	H 1		DMSO	t BuOK
8	H 17		DMSO	t BuOK
9	H 3		DMSO	t BuOK

【0069】

【表3】



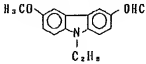
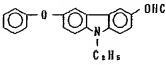
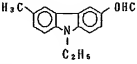
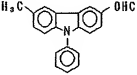
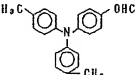
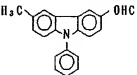
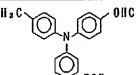
第 1 表 ( 続き )

台 成 例	ホスホン酸エステル
1 0	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 1	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 2	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_2CH_3)_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 3	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_3)_2-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 4	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 5	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 6	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_3)_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$

【 0 0 7 0 】

【 表 4 】

第1表(続き)

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
10	H20		DMSO	tBuOK
11	H21		DMSO	tBuOK
12	H22		DMSO	tBuOK
13	H23		DMSO	tBuOK
14	H24		DMSO	tBuOK
15	H25		DMSO	tBuOK
16	H26		DMSO	tBuOK

【0071】

【表5】

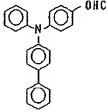
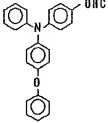
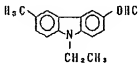
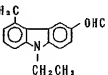
第 1 表 ( 続 き )

合 成 例	ホスホン酸エステル
1 7	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $
1 8	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $
1 9	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $
2 0	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $

【 0 0 7 2 】

【 表 6 】

第 1 表 (続き)

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
17	H27		DMSO	tBuOK
18	H28		DMSO	nBuLi
19	H29		DMSO	tBuOK
20	H30		DMSO	tBuOK

## 【0073】参考例 1 (正孔注入材料の耐性試験)

本発明で用いる正孔注入材料 (H1), (H2), (H15), (H16) とその他の正孔注入材料 (米国特許第 4,127,412 号明細書参照) である 1,1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン (TPAC); N, N, N', N'-テトラフェニル

ルー 4, 4'-ジアミノビフェニル (TPD) の融点および Tg を、融点測定機および示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0074】

【表 7】

第 2 表

正孔注入材料 の化合物種	融点 (℃)	Tg (℃)
H1	286	—
H2	230	—
H15	224 ~ 227	110
H16	237 ~ 238	101
TPAC	182.6	82
TPD	143.7	55.9

#### 【0075】参考例2（熱的劣化測定1）

2.5mm×7.5mm×1.1mmのガラス基板をイソプロピルアルコールを用いて3分間超音波洗浄を行った後、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、このガラス基板をUV/O<sub>3</sub>ドライストリッパー（サムコインターナショナル製）で3分間処理し、基板表面の有機物を除去した。このガラス基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートに正孔注入材料（H2）を200mg入れ、真空槽を $1.5 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。その後、前記ポートを330℃まで加熱し、H2を蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。得られた薄膜を空气中に放置した結果、3週間後も再結晶が生じないことを確認した。

#### 【0076】参考例3（熱的劣化測定2）

モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDを200mg入れ、前記ポートを220℃まで加熱したこと以外は、参考例2と同様にして製膜した。得られた薄膜を空气中に放置した結果、約2週間後、透明薄膜中に白濁点が生じ始めた。この白濁点を光学顕微鏡で観察したところ結晶成長であることがわかり、再結晶が生じていることが判明した。上記参考例1～3で得られた結果より、本発明で用いられる正孔注入材料は、融点およびTgが高く熱的劣化が小さいことがわかる。

#### 【0077】実施例1

2.5mm×7.5mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。次いで、この透明支持基板をプロピルアルコール、純水、イソプロピルアルコールを用いて順に超音波洗浄を行った後、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、この透明支持基板をUV/O<sub>3</sub>ドライストリッパー（サムコインターナショナル製）で3分間処理し、基板表面の有機物を除去した。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定しモリブテン製

の抵抗加熱ポートに8-ヒドロキシキノリンのAl錯体（Alq）を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに正孔注入材料（H2：BCzVBi）を200mg入れて真空槽を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。その後、H2入りの前記ポートを330℃まで加熱し、H2を蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層上に、もう一つのポートよりAlqを発光層として50nm積層蒸着した。このときのポート温度は240～250℃、蒸着速度は0.2～0.4nm/秒、基板温度は室温であった。得られた積層を真空槽より取り出し、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のタングステン製の抵抗加熱フィラメントにAg500mgを装着した。その後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し、上記ポートを加熱しAgを蒸着速度0.1～0.2nm/秒、同時にもう一方のポートも加熱しマグネシウムを蒸着速度1～2nm/秒で蒸着した。このようにして、マグネシウムとAgの混合金属電極を発光層上に150nm積層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を陰極、ITO電極を陽極として直流8Vを印加した結果電流が23mA/cm<sup>2</sup>程度流れ、緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度は700cd/m<sup>2</sup>、発光効率は1.2ルーメン/Wであった。また、この素子を窒素ガス雰囲気中に寿命試験を行った結果、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>の半減期は600時間であった。

#### 【0078】実施例2～19

正孔注入材料として、第3表に示した化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。実施例1と同様にして行った評価試験の結果を第3表に示す。

#### 【0079】

#### 【表8】

第 3 表

実施例	正孔注入層	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光寿命 (時間)
2	H 6	7	3 0	8 9 0	3 4 0
3	H 7	6	3 0	5 6 0	2 5 0
4	H 1 8	6. 5	2 5	9 6 0	3 2 0
5	H 1 9	5. 2	3 0	1 2 0 0	5 4 0
6	H 1	7	4 0	7 5 0	2 2 0
7	H 1 7	6	5 0	1 5 0 0	1 7 0
8	H 3	7	4 5	1 6 0 0	6 0 0
9	H 2 0	6	1 5	5 4 0	4 5 0
1 0	H 2 1	7	2 1	6 4 0	5 0 0
1 1	H 2 2	5. 4	3 5	5 7 0	6 0 0
1 2	H 2 3	6. 5	2 4	1 1 0 0	7 0 0
1 3	H 2 4	7. 5	3 1	4 9 0	8 0 0
1 4	H 2 5	6. 0	2 1	9 8 0	1 2 0 0
1 5	H 2 6	7. 5	2 5	7 6 0	1 4 0 0
1 6	H 2 7	7. 0	1 5	9 0 0	6 0 0
1 7	H 2 8	5. 6	2 5	8 5 0	7 0 0
1 8	H 2 9	5. 5	3 5	7 4 0	4 0 0
1 9	H 3 0	7. 0	4 5	2 0 0 0	3 5 0

## 【0080】比較例1

2.5mm×7.5mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。次いで、この透明支持基板をプロピルアルコール、純水、イソプロピルアルコールを用いて順に超音波洗浄を行った後、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、この透明支持基板をUV/O<sub>3</sub>ドライストリッパー(サムコインターナショナル製)で3分間処理し、基板表面の有機物を除去した。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ボートにTPDを200mg入れ、また別のモリブデン製ボートにAlqを200mg入れて真空槽

前記ボートを220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層上に、もう一つのボートよりAlqを発光層として50nm積層蒸着した。このときのボート温度は240~250℃、蒸着速度は0.2~0.4nm/秒、基板温度は室温であった。得られた積層を真空槽より取り出し、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のタングステン製の抵抗加熱フィラメントにAg500mgを装着した。その後、真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで減

m/秒、同時にもう一方のボートも加熱しマグネシウムを蒸着速度1~2 nm/秒で蒸着した。このようにして、マグネシウムとAgの混合金属電極を発光層上に150 nm積層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を陰極、ITO電極を陽極として直流6 Vを印加した結果電流が32 mA/cm<sup>2</sup>程度流れ、緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度は900 cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.5ルーメン/Wであった。また、この素子を窒素ガス雰囲気中にて寿命試験を行った結果、初期輝度100 cd/m<sup>2</sup>の半減期は100時間であった。この

比較例は、初期の発光効率は優れているが、通電による劣化および熱的劣化により素子寿命が短いという欠点を有する。

#### 【0081】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、通電劣化、熱的劣化およびピンホール形成を防ぎ、素子の長寿命化を可能にしたものである。従って、本発明の有機EL素子は、各種機器のディスプレイ、発光素子等の表示用素子として有効な利用が期待される。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194943

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

---

(51)Int.Cl. C09K 11/06

C09K 11/00

H05B 33/14

---

(21)Application number : 04-203318 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO

LTD

(22)Date of filing : 30.07.1992 (72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO



KUSUMOTO TADASHI

MATSUURA MASAhide

---

(30)Priority

Priority number : 03195250

Priority date : 05.08.1991

Priority country : JP

---

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject element which has a high glass transition point, a high m.p., and a long life by using a specific distyrylbenzene deriv. as a material to be injected into positive holes.

CONSTITUTION: The objective element is prepd. by using a compd. of formula I or IV as a material to be injected into positive holes. In formula I, R1 and R2 are

each independently 1-10C alkyl, 6-20C aryl, 6-20C alkaryl, 6-20C aryloxyaryl, or 6-20C alkoxyaryl; R7 and R8 are each independently H, 1-10C alkyl, 6-20C aryl, 1-20C alkoxy, or 6-20C aryloxy; and X is a divalent group of formula II or III (wherein R3 to R6 are each independently H, 1-10C alkyl, or 1-10C alkoxy). In formula IV, R1, R2, R7, R8, and X are each as defined above.

---

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

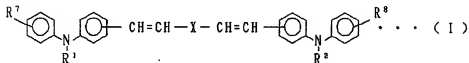
**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

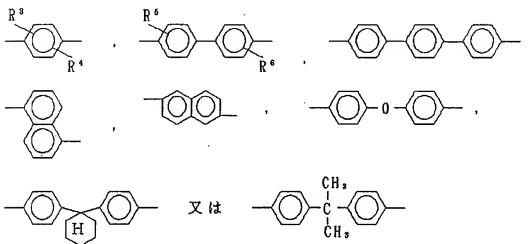
[Claim 1] General formula (I)

[Formula 1]



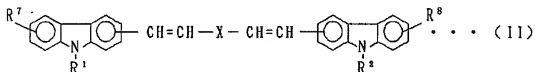
(R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-20, the alkyl group permutation aryl group of carbon numbers 6-20, the aryloxy group permutation aryl group of carbon numbers 6-20, or the alkoxy group permutation aryl group of carbon numbers 6-20 independently among a formula, respectively.) R7 And R8 Hydrogen, the alkyl group of carbon

numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, or the aryloxy group of carbon numbers 6-20 is shown independently, respectively. Moreover, X is a formula [\*\* 2].



(-- here, R3 -R6 shows hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, or the alkoxy group of carbon numbers 1-10 independently, respectively.) -- the divalent radical expressed is shown. Or general formula (II)

[Formula 3]



(-- R1, R2, R7, R8, and X are the same as the above among a formula.) -- organic electroluminescent element characterized by using the compound expressed as a hole-injection ingredient.

[Claim 2] The organic electroluminescent element using the thin film which

consists of a compound according to claim 1 as a hole injection layer.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the long lasting organic electroluminescent element using a detailed hole-injection ingredient with high glass transition temperature ( $T_g$ ) and melting point about an organic electroluminescent element.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the electroluminescent element (EL element) has the description of visibility being high, and being a perfect solid-state component because of self-luminescence, and excelling in shock resistance, various components using current, inorganic, and an organic compound are proposed, and utilization is tried. Among these components, since an organic EL device can reduce applied voltage sharply, development of various ingredients or a component is furthered. About the configuration of said organic EL device, although there are various things, using aromatic series tertiary amine is

indicated as an ingredient of the hole injection layer in the component configuration of ITO / hole injection layer / luminous layer / cathode (JP,63-295695,A). As an especially desirable example of this aromatic series tertiary amine, it is Q1-G-Q2. It is expressed with the structure expression. Here, it is Q1. Q2 It is aromatic series tertiary amine independently, respectively, and G is arylene, cyclo alkylene, a connection radical like an alkylene group, or a carbon-carbon bonding radical. They are hundreds cd/m<sup>2</sup> at the applied voltage beyond 20V by this component configuration. High brightness was made possible. however, N, N, N', and N' which are the hole-injection ingredient used here -- since recrystallization produced the hole injection layer using a - tetra-phenyl -4, 4'-diamino biphenyl;1, and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl)-cyclohexane etc. with time amount, formation and energization degradation of the pinhole of a component advanced with time amount, and in order to obtain a long lasting component, there was a problem. This had the melting point of the aromatic series tertiary amine used as a hole-injection ingredient as low as 200 degrees C or less, and in amorphous state, glass transition temperature (T<sub>g</sub>) was 90 degrees C or less, consequently thermal resistance was small, and it was for thermal degradation to advance also in a room temperature. moreover, the technique using the styryl amine derivative as a hole injection layer is indicated -- \*\*\*\* (JP,3-54289,A) -- T<sub>g</sub> of this of a hole

injection layer is 90 degrees C or less, and the above-mentioned trouble was not solved. furthermore, the technique using the JISUCHIRIRU benzene derivative as a component ingredient is indicated – \*\*\*\* (JP,3-163187,A) – Tg of this of a hole injection layer is 90 degrees C or less, and the above-mentioned trouble was not solved.

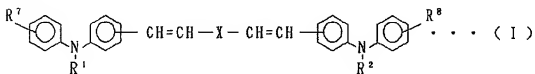
[0003]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons found out that a long lasting organic EL device was obtained by using a JISUCHIRIRU benzene derivative with high Tg and melting point for a hole-injection ingredient, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved.

[0004] This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention is a general formula (I).

[0005]

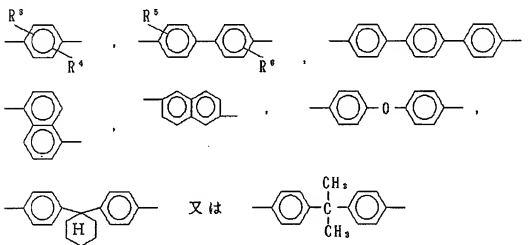
[Formula 4]



[0006] (R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-20, the alkyl group permutation aryl group of carbon

numbers 6-20, the aryloxy group permutation aryl group of carbon numbers 6-20, or the alkoxy group permutation aryl group of carbon numbers 6-20 independently among a formula, respectively.) R7 And R8 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, or the aryloxy group of carbon numbers 6-20 is shown independently, respectively. Moreover, X is a formula [0007].

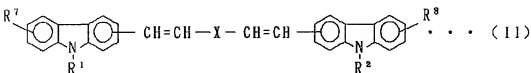
[Formula 5]



[0008] (-- here, R3 -R6 shows hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, or the alkoxy group of carbon numbers 1-10 independently, respectively.) -- the divalent radical expressed is shown. Or general formula (II)

[0009]

[Formula 6]





[0010] (-- R1, R2, R7, R8, and X are the same as the above among a formula.) --

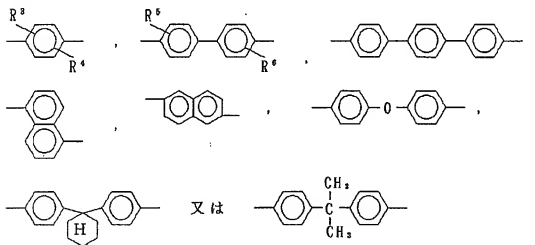
the organic electroluminescent element characterized by using the compound expressed as a hole-injection ingredient is offered.

[0011] In this invention, the compound used as a hole-injection ingredient is a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II). Here R1 and R2 To \*\*\*\*\* independence, the alkyl group of carbon numbers 1-10 (A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, an isopentyl radical, t-pentyl radical, a neopentyl radical, an iso hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group), etc., The aryl group of carbon numbers 6-20 (a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, phenanthrene radical, etc.), The alkyl group permutation aryl group of carbon numbers 6-20 (a tolyl group, a dimethylphenyl radical, an ethyl phenyl group, a methyl naphthyl group, dimethyl naphthyl group, etc.), The alkoxy group permutation aryl group of carbon numbers 6-20 (a methoxyphenyl radical, an ethoxy phenyl group, a methoxy naphthyl group, ethoxy naphthyl group, etc.), The aryloxy group permutation aryl groups (a phenoxyphenyl radical, a NAFUSO oxy-phenyl group, a phenoxy naphthyl group, phenoxy anthranil, etc.) of carbon numbers 6-20 are shown. R7 and R8 To \*\*\*\*\* independence, hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10 (A

methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, an isopentyl radical, a tert-pentyl radical, a neopentyl radical, an iso hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group), etc., The aryl group of carbon numbers 6-20 (a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, phenanthrene radical, etc.), The alkoxy group of carbon numbers 1-10 (A methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, a sec-butoxy radical, a tert-butoxy radical, t-pentoxy radical, etc.) Or the aryloxy groups (a phenoxy group, naphthoxy radical, etc.) of carbon numbers 6-10 \*\*\*\*\*.

Furthermore, X is a formula [0012].

[Formula 7]



[0013] It comes out and the divalent radical expressed is shown. Here  $R^3 - R^6$

To \*\*\*\*\* independence, hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10

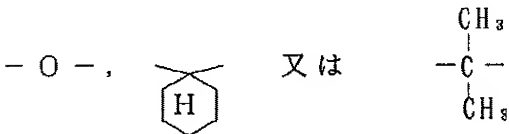
(A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, an isopentyl radical, t-pentyl radical, a neopentyl radical, an iso hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group), etc., Or the alkoxy group of carbon numbers 1-10 a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, a sec-butoxy radical, a tert-butoxy radical, an isopentyloxy radical, a t-pentyloxy radical, a neopentyl oxy-radical, and an iso hexyloxy radical -- A heptyloxy radical, an octyloxy radical, a nonyloxy radical, a decyloxy radical, etc. are shown.

[0014] The compound expressed with the general formula (I) or general formula (II) used by this invention has two methylidyne ( $\text{-HC=CH-}$ ) units, and the structure of four kinds of combination, i.e., a cis--cis-, transformer-cis-, cis--transformer, and a transformer-transformer is in 1 molecule by the geometrical isomerism of this methylidyne unit. The hole-injection ingredients of this invention may be which those things, and what the geometrical isomer mixed is sufficient as them. It is the thing of a transformer object altogether especially preferably.

[0015] It is desirable to choose the structure where  $T_g$  exceeds 90 degrees C, with the compound expressed with the general formula (I) or general formula (II) in an EL element of this invention, using a divalent radical which was mentioned

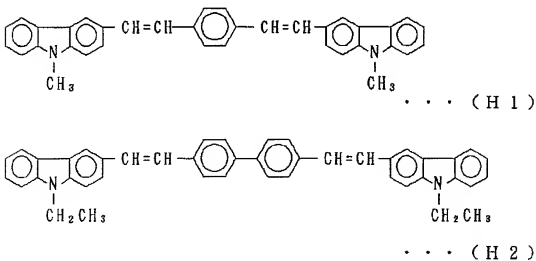
above as X. For example, at least for 4 and 4' association, about a joint location, at least 1 and 4 association is [ radical / terphenylene ] 4 and 4''' in biphenylene at a phenylene group. As a divalent radical which it is only association and cuts conjugated system, it is [0016].

[Formula 8]



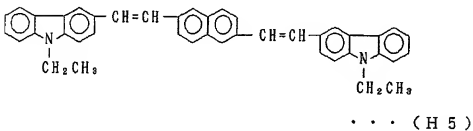
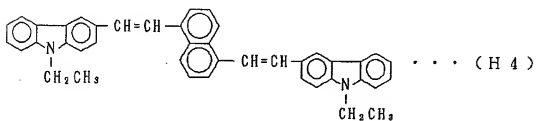
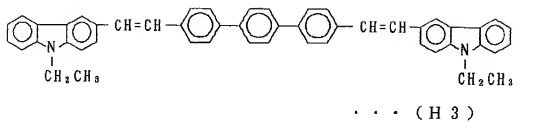
[0017] \*\* is mentioned. As an example of a hole-injection ingredient expressed with such a general formula (I) or (II), it is [0018].

[Formula 9]



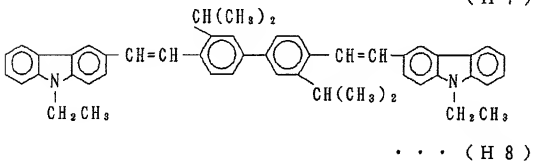
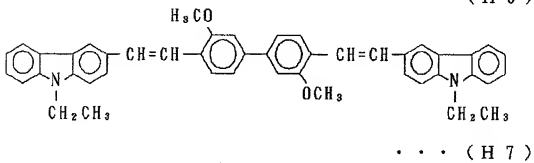
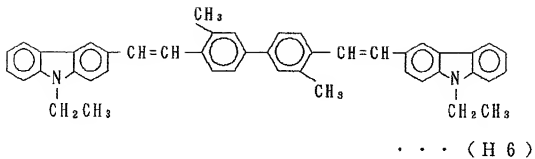
[0019]

[Formula 10]



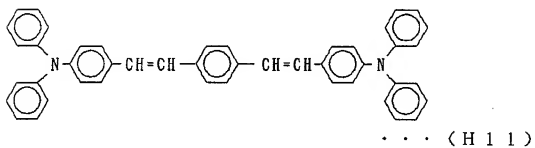
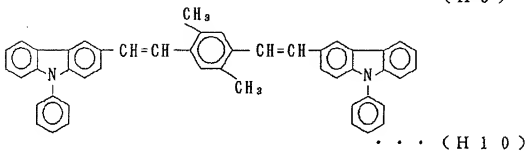
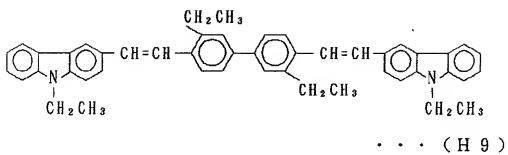
[0020]

[Formula 11]



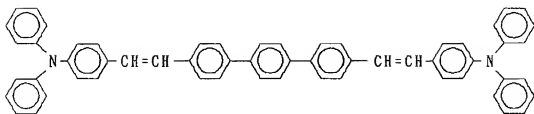
[0021]

[Formula 12]

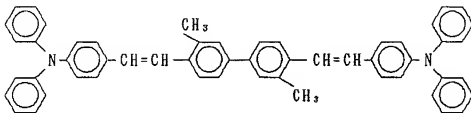


[0022]

[Formula 13]



• • • ( H 1 2 )

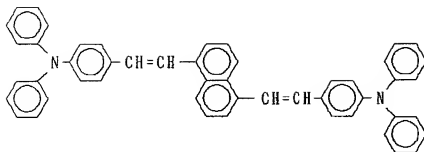


• • • ( H 1 3 )

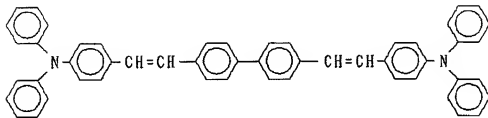
[0023]

[Formula 14]

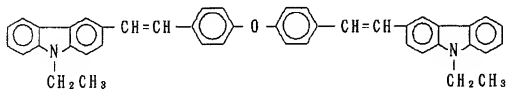




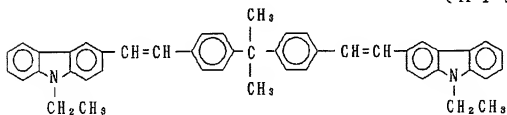
... ( H 1 4 )



... ( H 1 5 )



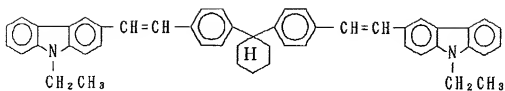
... ( H 1 6 )



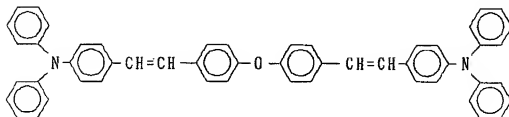
... ( H 1 7 )

[0024]

[Formula 15]



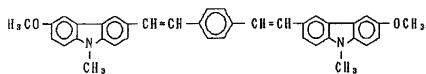
• • • ( H 1 8 )



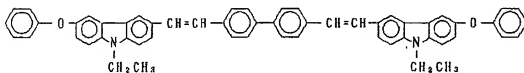
• • • ( H 1 9 )

[0025]

[Formula 16]



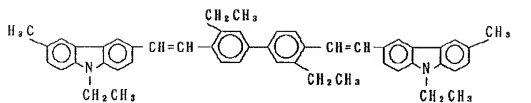
• • • ( H 2 0 )



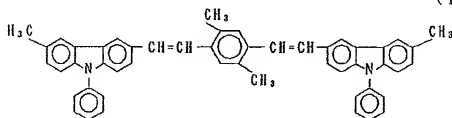
• • • ( H 2 1 )

[0026]

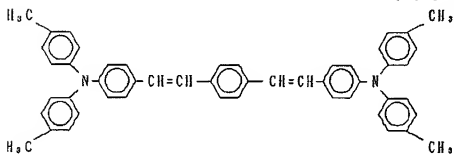
[Formula 17]



... ( H 2 2 )



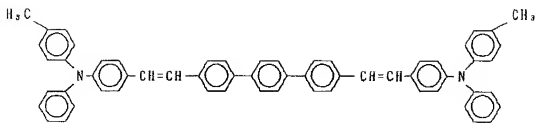
... ( H 2 3 )



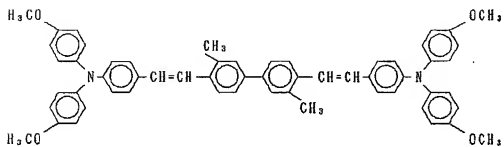
... ( H 2 4 )

[0027]

[Formula 18]



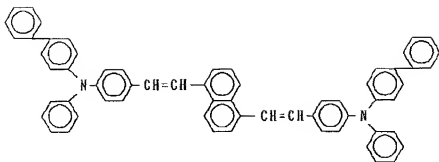
• • • ( H 2 5 )



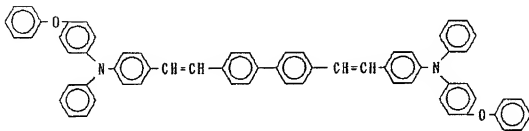
• • • ( H 2 6 )

[0028]

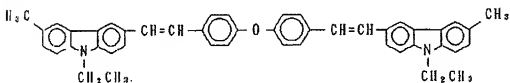
[Formula 19]



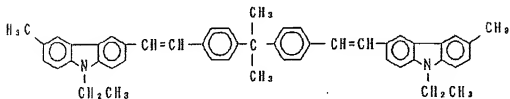
. . . ( H 2 7 )



. . . ( H 2 8 )



. . . ( H 2 9 )



. . . ( H 3 0 )

[0029] \*\* is mentioned. The compounds H1-H30 expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II) the mixed solution (solvent: -- ethanol, benzene, and a tetrahydrofuran (THF) --) of phosphonate and an aldehyde

N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), etc. are made to react under existence of a base (NaH, NaNH<sub>2</sub>, ROMs (R: an alkyl group, M:Li, Na, K, etc.)). It is easily compoundable with the Wittig-Horner reaction which gives the olefin of high yield. (Horner L.; HoffmannH.; Wippel H.G.;Chem.Be r. (1959), 92, 2499 reference) .

[0030] The hole-injection ingredient used by this invention consists of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II), and, of course, this can be used also as an ingredient of a luminous layer as an ingredient of a hole injection layer. The hole injection layer in the organic EL device of this invention consists of the above-mentioned hole-injection ingredient, and has the function to transmit the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer. By pinching this layer between the anode plate of an EL element, and a luminous layer, the electron hole of many in a low battery is poured into a luminous layer, and the brightness of a component improves. The hole-injection ingredient of this hole injection layer is the compound which can transmit an electron hole to a luminous layer appropriately while it is arranged inter-electrode [ which was able to give electric field / two ] and makes easy impregnation of the electron hole from an anode plate. By inserting a hole injection layer between an anode plate and a luminous layer, many electron holes are poured into a luminous layer by lower electric field. Furthermore, the

electron poured into the luminous layer from cathode or an electronic injection layer is accumulated near the interface in this luminous layer with the obstruction of the electron which exists in the interface of a luminous layer and a hole injection layer, and its luminous efficiency improves. A desirable hole-injection ingredient is 104-106 here. When the layer has been arranged inter-electrode [ which was able to give the electric field of a volt/cm ], it has the hole mobility of  $10^{-6} \text{cm}^2 / \text{volt}$ , and a second at least.

[0031] As for the laminated structure in the organic EL device of this invention, what carried out the laminating of a laminating or (4) anode plates / luminous layer / the cathode to the order of (1) anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode in this sequence at the order of a laminating, (2) anode plates / hole injection layer / luminous layer / cathode in the order of a laminating, (3) anode plates / luminous layer / electronic injection layer / cathode is desirable. In addition, as for these organic EL devices, forming on a support substrate is desirable. As for the substrate which can be used in the organic EL device of this invention, what has transparency is desirable, and, generally glass, a transparent plastic, a quartz, etc. are appropriated. What uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as a positive electrode in this EL element is used preferably. As an example of such electrode material,

conductive transparent materials, such as metals, such as Au, CuI, ITO and SnO<sub>2</sub>, and ZnO, are mentioned. This positive electrode can produce such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. When taking out luminescence from this electrode, it is desirable to make permeability larger than 10%, and below hundreds of ohms /  $\square$  of the sheet resistance as an electrode are desirable. Although thickness is furthermore based also on an ingredient, 10nm - 1 micrometer is usually preferably chosen in 10-200nm. What, on the other hand, uses the small (4eV or less) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as cathode is used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium / copper mixture, aluminum/aluminum 2O<sub>3</sub>, an indium, etc. are mentioned. This cathode can produce such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. Moreover, below hundreds of ohms /  $\square$  of the sheet resistance as an electrode are desirable, and 10-500nm of thickness is usually preferably chosen in 50-200nm. In addition, in order to make luminescence penetrate, if either the anode plate of an organic EL device or cathode is transparent or translucent, it improves [ luminous efficiency ] and is convenient.

[0032] Moreover, especially in this invention, it is not restricted about the



luminescent material of a luminous layer, and the thing of arbitration can be conventionally chosen and used out of a well-known compound. In addition, the compound expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II) is also mixable into a part of luminous layer.

[0033] As a luminescent material, good compounds of a thin film plasticity, such as fluorescent brighteners, such as a polycyclic condensed ring aromatic compound compound, a benzoxazole system, a benzothiazole system, and a benzimidazole system, a metal chelation OKISANOIDO compound, and a JISUCHIRIRU benzenoid compound, can be used, for example. Here, as the above-mentioned polycyclic condensed ring aromatic compound compound, the condensed-ring photogene which contains an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, and a perylene frame, for example, other condensed-ring photogene containing about eight condensed rings, etc. can be mentioned.

[0034] As fluorescent brighteners, such as the above-mentioned benzoxazole system, a benzothiazole system, and a benzimidazole system What is indicated by JP,59-194393,A can be used. For example, as the example of representation 2, 5-screw (5 and 7-G t-pentyl-2-benzoxazoly)-1, 3, 4-thiadiazole; A 4 and 4'-screw Stilbene; 4, 4'-bis(5, 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazoly) stilbene; 2, 5-bis(5, 7-G t-pentyl-2-benzoxazoly) thiophene; 2, 5-screw (5,

7-t-pentyl-2-benzoxazolyl) ( ) [ 5-] (alpha, alpha, and - dimethylbenzyl)-2-benzoxazolyl thiophene;2, the 5-screw (5, 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl) -3, 4-diphenyl thiophene; 2 and 5-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene; A 4 and 4'-screw (2-benzoxazolyl) biphenyl; -- 5-methyl-2-(2-(4-(5-methyl-2-benzoxazolyl) phenyl) vinyl) benzooxazole; -- benzooxazole systems, such as 2-(2-(4-chlorophenyl) vinyl) naphth (1, 2-d) oxazole, -- 2 2' -(p-phenylenedivinylene)- Benzothiazole systems, such as screw benzothiazole, 2-(2-(4-(2-benzoimidazolyl) phenyl) vinyl) benzimidazole; fluorescent brighteners, such as benzimidazole systems, such as 2-(2-(4-carboxyphenyl) vinyl) benzimidazole, are mentioned.

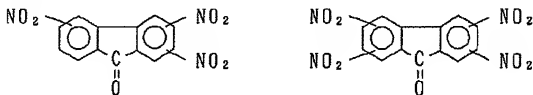
[0035] As the above-mentioned metal chelation OKISANOIDO compound, what is indicated by JP,63-295695,A, for example can be used. As the example of representation Tris Aluminum, a screw (Eight quinolinol) Magnesium, a screw (Eight quinolinol) ( ) [ benzo] (f) - eight-quinolinol zinc, a screw Aluminum oxide, a tris (eight quinolinol) indium, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, an eight-quinolinol lithium, a tris (5-chloro-eight quinolinol) gallium, a screw (2-methyl-8-quinolate) (5-chloro-eight quinolinol) 8-hydroxyquinoline system metal chain objects, dilithium EPINDORI dione, etc., such as calcium and Pori (zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-KINORI nonyl) methane), are mentioned.

[0036] A JISUCHIRIRU benzene derivative given in the Europe patent No.

0373582 specification otherwise, a dimethylidene derivative given in this No. 0388768 specification, The coumarin derivative of JP,2-191694,A, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative of JP,2-252793,A, The perylene derivative of JP,2-196885,A, the naphthalene derivative of JP,2-255789,A, The phthaloperinon derivative of JP,2-289676,A and a 2-88689 official report, The styryl amine derivative of JP,2-250292,A, the cyclopentadiene derivative of a 2-289675 official report, etc. can be suitably chosen from the luminescent color, engine performance, etc. which are made into the purpose. According to a request, the laminated structure more than two-layer is sufficient as the luminous layer which consists of the above-mentioned organic compound, and it may add and form a fluorescent material as indicated by the U.S. Pat. No. 4,769,292 specification. In this case, the above-mentioned organic compound is a thin film-like layer, a part of impregnation function of the function of a luminescence field and luminescence function are taken charge of, on the other hand, minute amount (several mol % less than) existence is recognized into the layer of that organic compound, and the fluorescent material is bearing a part of luminescence function to answer the recombination of an electron and an electron hole and to emit light. Furthermore, the organic compound used for a luminescence field may be a compound which does not have filminess, and a 1,4-diphenyl-1,3-butadiene; 1, 1 and 4, and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene;

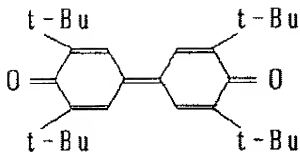
tetra-phenyl cyclopentadiene etc. is mentioned as an example of such a compound. However, the ingredient which does not have such filminess has a fault with the short life of a component. On the other hand, in the organic EL device of this invention, although there may be no electronic injection layer, what has an electronic injection layer is still more desirable, and its luminescence engine performance improves much more. An electronic injection layer consists of a compound which transmits an electron. As a desirable example of the electron injection ingredient which forms an electronic injection layer, it is [0037].

[Formula 20]



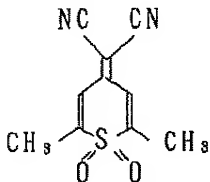
[0038] which nitration full -- me -- non -- the anthra quinodimethan derivative and Polymer Preprints which are indicated by a derivative, JP,57-149259,A, 58-55450, the 63-104061 official report, etc., Japan Vol.37, No.3 (1988), and [0039] indicated by the p.681 grade

[Formula 21]



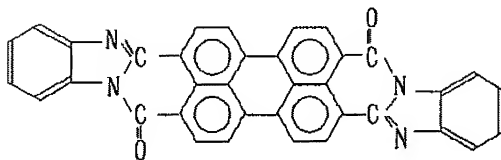
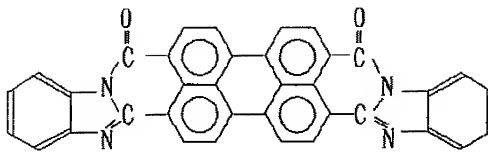
[0040] [0041] indicated by thiopyran dioxide derivatives, such as which diphenyl  
quinone derivative, J.J.Appl.Phys., 27, L 269 (1988), etc.

[Formula 22]



[0042] [0043] indicated by which thiopyran dioxide derivative, J.J.Appl.Phys., 27,  
L 269 (1988), etc.

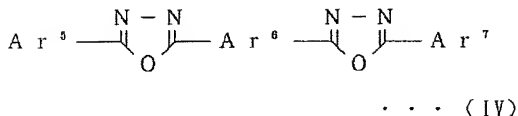
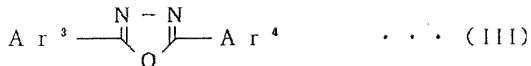
[Formula 23]



[0044] An anthra quinodimethan derivative, an anthrone derivative, etc. which are indicated by the deflection ORENIRIDEN methane derivative which comes out and is indicated by the compound and JP,60-69657,A which are expressed, 61-143764, the 61-148159 official report, etc., JP,61-225151,A, the 61-233750 official report, etc. can be raised. moreover, the following general formula (III) -- and (IV) --

[0045]

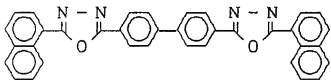
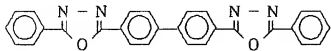
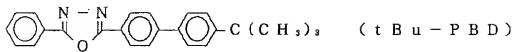
[Formula 24]



[0046] (Among a formula, Ar<sup>3</sup>-Ar<sup>5</sup> and Ar<sup>7</sup> show an aryl group independently, respectively, and Ar<sup>6</sup> shows an arylene radical.) These aryl groups and an arylene radical do not need to be permuted even if it permutes. The compound expressed can be mentioned. Here, as an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, a peri RENIRU radical, a pyrenyl radical, etc. are mentioned, and a phenylene group, a naphthylene radical, a biphenylene radical, an anthracenylene group, a peri RENIREN radical, a pyrenylene radical, etc. are mentioned as an arylene radical. Moreover, as a substituent, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, or a cyano group is mentioned. The compound expressed with this general formula (III) and (IV) has the desirable thing of a thin film plasticity. As an example of a compound expressed with this general formula (III) and (IV),

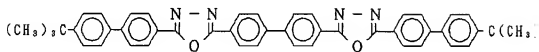
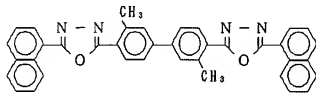
it is [0047].

[Formula 25]



[0048]

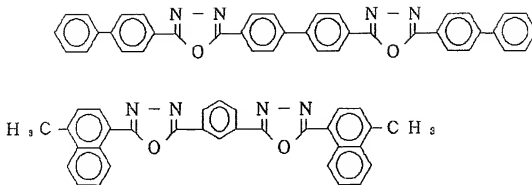
[Formula 26]



[0049]

[Formula 27]





[0050] \*\* is mentioned. What is necessary is just to follow the procedure like a degree, in order to create the organic EL device of the configuration of (1) anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode mentioned above using such a component ingredient. That is, an electrode is first produced in vacuum evaporation or a sputter on a substrate. Under the present circumstances, generally, 200nm or less is desirable [ especially the thickness of a film-like electrode ] 10nm - 1 micrometer, when raising the permeability of luminescence. Next, a hole-injection ingredient is formed in the shape of a thin film on this electrode, and it considers as a hole injection layer. Although the thin film-ized approach in this case has a spin coat, the cast, vacuum deposition, etc., its vacuum deposition method is especially desirable from that it is easy to obtain the uniform film and a pinhole not generating. What is necessary is just to select the conditions of the vacuum evaporation so that it may become 5nm - 5 micrometers of thickness for example, whenever [ boat stoving temperature ] in the range with 50-400 degrees C, the degree of vacuum

of  $10^{-5}$  to ten<sup>-3</sup> Pa, an evaporation rate [ of 0.01-50nm/second ], and a substrate temperature of -50-+300 degrees C when adopting vacuum deposition on the occasion of thin-film-izing. In addition, although the conditions mentioned above change with crystal structures, meeting structures, etc. which are made into the class of compound, and the purpose of the molecule deposition film and cannot be defined uniquely, it is desirable to limit whenever [ stoving temperature / of a boat ] to the temperature which a compound does not decompose. Luminescent material is formed into a laminating thin film on the above-mentioned luminous layer with a vacuum deposition method after formation of this hole injection layer. The vacuum evaporatono conditions in this case are the same as the conditions in the case of formation of said luminous layer. Subsequently, an electronic injection layer is formed similarly. Then, if a counterelectrode is formed by 50-200nm of thickness in vacuum deposition or a spatter, the target organic EL device will be created. Here, the sequence of a hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer may be changed into an electronic injection layer / luminous layer / hole injection layer, and may be produced in order of an electrode / electronic injection layer / luminous layer / hole injection layer / electrode.

[0051] Moreover, if an electrode, a hole-injection transportation layer, a luminous layer, and a counterelectrode are first formed like the organic EL device of the

above (1) in order to create the EL element of the configuration of (2) anode plates / hole injection layer / luminous layer / cathode, the organic EL device of the configuration of the above (2) made into the purpose will be created.

[0052] Furthermore, what is necessary is just to omit formation of a hole injection layer and an electronic injection layer, in case the organic EL device of the above-mentioned configuration of (1) is created, in order to create the organic EL device of the configuration of (3) anode plates / luminous layer / cathode. moreover, as the production approach in the case of the component which consists of the anode plate / a luminous layer / cathode which inter-electrode was made to pinch in the form where it made inter-electrode [ of a pair ] mix a hole-injection ingredient, luminescent material, and an electron injection ingredient, and was made into the luminous layer For example, [ whether the solution which forms the thin film which consists of matter for anode plates on a suitable substrate, and consists of binders, such as a hole-injection ingredient, luminescent material, an electron injection ingredient, and a polyvinyl carbazole, etc. is applied, and ] Or a thin film is made to form with a dip coating method from this solution, it considers as a luminous layer, and there is a thing which makes the thin film which consists of matter for cathode form on it. Vacuum deposition of the component ingredient which turns into an ingredient of a luminous layer further may be carried out, and the thin film which consists of matter for cathode

on it may be made to form on the produced luminous layer here.

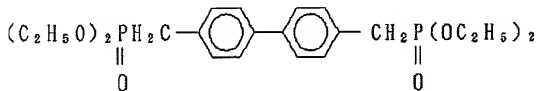
[0053] Luminescence is observed, only when applied voltage is an alternating current (alternating current drive) and the organic EL device of this invention obtained as mentioned above is in the bias condition that the electrical potential difference of plus is impressed to the anode plate side. Moreover, when applied voltage is a direct current (direct-current drive), luminescence is always observed by impressing the electrical potential difference of plus to an anode plate side.

[0054]

[Example] Next, a synthetic example, an example, and the example of a comparison explain this invention in more detail.

The synthetic example 1 [0055]

[Formula 28]



[0056] It came out, 1.8g of phosphonate expressed was dissolved in 20ml of DMSO under argon atmosphere, and potassium-t-butoxide (tBuOK) 1.0g was added. Then, N-ethyl carbazole-3-carboxy aldehyde 2.0g was added, and it stirred at the room temperature for 5 hours. The powder of a \*\*\*\* result and

yellow deposited in 100ml of methanols to the obtained reactant. It is I2 to this powder. When the included benzene solution was made to add and recrystallize, powder with a yellow of 0.8g was obtained. The melting point of the obtained product was 300 degrees C or more.

[0057] Moreover, proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR spectrum), an infrared-absorption (IR) spectrum, and the measurement result of elemental analysis are shown below.

\*\* <sup>1</sup>H-NMR (solvent: CDCl<sub>3</sub>, standard: tetramethylsilane (TMS))

delta(ppm) = 6.9-8.5 (m, 26H: H of a main biphenylene ring and a carbazole ring)

delta(ppm) = 4.3 (q, 4H: methylene of an ethyl group (-CH<sub>2</sub>-))

delta(ppm) = 1.4 (t, 6H: methyl of an ethyl group (-CH<sub>3</sub>-))

\*\* IR spectrum (KBr briquette method)

nuC=C ; 1600cm<sup>-1</sup> (stretching vibration of C=C)

deltaC-H ; 975cm<sup>-1</sup> (deformation vibration outside a field of C-H)

\*\* Elemental analysis (the inside of a parenthesis is a theoretical value)

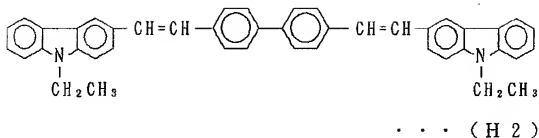
C: 88.82%(89.15)

H: 5.98%( 6.12)

N: 4.45%( 4.73)

Element configuration: C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> The compound obtained from the above-mentioned measurement result is [0058].

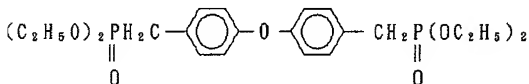
[Formula 29]



[0059] It came out and a certain thing was checked.

[0060] The synthetic example 2 [0061]

[Formula 30]



[0062] It came out, 1.8g of phosphonate expressed was dissolved in 20ml of DMSO under argon atmosphere, and tBuOK1.0g was added. Then, N-ethyl carbazole-3-carboxy aldehyde 2.0g was added, and it stirred at the room temperature for 5 hours. The powder of a \*\*\*\* result and white deposited in 100ml of methanols to the obtained reactant. It is 12 to this powder. When the included benzene solution was made to add and recrystallize, powder with a white of 0.8g was obtained. The melting point of the obtained product was 237-238 degrees C.

[0063] Moreover, a proton nuclear-magnetic-resonance (1 H-NMR) spectrum, an infrared-absorption (IR) spectrum, and the measurement result of elemental analysis are shown below.

\*\* 1 H-NMR (solvent: CDCl<sub>3</sub>, standard:tetramethylsilane (TMS))

delta(ppm) =6.9-8.1 (m, 28H: H of an aromatic series ring and a carbazole ring)

delta(ppm) = 4.25 (q, 4H: methylene of an ethyl group (-CH<sub>2</sub>-))

delta(ppm) = 1.4 (t, 6H: methyl of an ethyl group (-CH<sub>3</sub>-))

\*\* IR spectrum (KBr briquette method)

nuC=C ; 1600cm<sup>-1</sup> (stretching vibration of C=C)

deltaC-H ; 975cm<sup>-1</sup> (deformation vibration outside a field of C-H)

\*\* Elemental analysis (the inside of a parenthesis is a theoretical value)

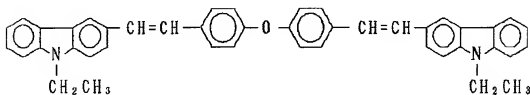
C:86.53%(86.81)

H: 5.72%( 5.96)

N: 4.32%( 4.60)

Element configuration: The compound obtained from the measurement result of the C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> O above is [0064].

[Formula 31]



[0065] It came out and a certain thing was checked.

[0066] The same reaction as the synthetic example 1 was performed except having used the phosphonate shown in the synthetic example 3 - the 1st table of 20 following, the aldehyde, the solvent, and the base.

[0067]

[Table 1]



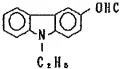
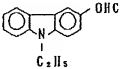
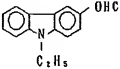
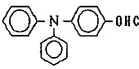
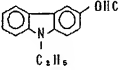
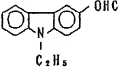
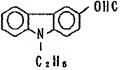
第 1 表

合成例	ホスホン酸エステル
3	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  \end{array}  $
4	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{CO} \\    \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  \end{array}  $
5	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  \end{array}  $
6	$  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $
7	$  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $
8	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $
9	$  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2  $

[0068]

[Table 2]

第 1 表 ( 続き )

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
3	H 6		DMSO	tBuOK
4	H 7		DMSO	nBuLi (1.47当量) (7.4当量)
5	H 18		DMSO	tBuOK
6	H 19		DMSO	tBuOK
7	H 1		DMSO	tBuOK
8	H 17		DMSO	tBuOK
9	H 3		DMSO	tBuOK

[0069]

[Table 3]

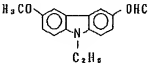
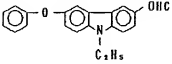
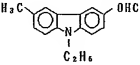
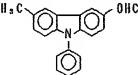
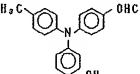
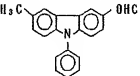
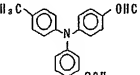
第 1 表 ( 続 き )

合 成 例	ホスホン酸エステル
1 0	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 1	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 2	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_2CH_3)-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 3	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_3)_2-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 4	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 5	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
1 6	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$

[0070]

[Table 4]

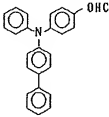
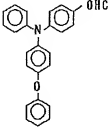
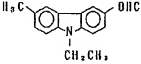
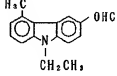
第 1 表 ( 続 き )

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
10	H20		DMSO	tBuOK
11	H21		DMSO	tBuOK
12	H22		DMSO	tBuOK
13	H23		DMSO	tBuOK
14	H24		DMSO	tBuOK
15	H25		DMSO	tBuOK
16	H26		DMSO	tBuOK

[0071]

[Table 5]

第 1 表 ( 続 き )

合 成 例	化 合 物 種	ア ル デ ヒ ド 体	溶 媒	塩 基
1 7	H 2 7		D M S O	t B u O K
1 8	H 2 8		D M S O	n B u L i
1 9	H 2 9		D M S O	t B u O K
2 0	H 3 0		D M S O	t B u O K

[0073] The example 1 (tolerance test of a hole-injection ingredient) of reference

The hole-injection ingredient (H1) used by this invention, (H2), (H15), The hole-injection ingredient of (H16) and others 1 which is (referring to U.S. Pat. No. 4,127,412 specification), and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl)-cyclohexane (TPAC); -- N, N, N', and N' -- the - tetra-phenyl -4 and 4' -- the melting point of - diamino biphenyl (TPD), and Tg It measured using the melting point measurement machine and the differential scanning calorimeter (DSC). The

obtained result is shown in the 2nd table.

[0074]

[Table 7]

第 2 表

正孔注入材料 の化合物種	融点 (℃)	T g (℃)
H 1	2 8 6	—
H 2	2 3 0	—
H 1 5	2 2 4 ~ 2 2 7	1 1 0
H 1 6	2 3 7 ~ 2 3 8	1 0 1
T P A C	1 8 2. 6	8 2
T P D	1 4 3. 7	5 5. 9

[0075] The example 2 (thermal degradation measurement 1) of reference

After performing ultrasonic cleaning for a 25mmx75mmx1.1mm glass substrate for 3 minutes using isopropyl alcohol, desiccation nitrogen was sprayed and the solvent was removed from the substrate front face. Furthermore, it is this glass substrate UV/O3 It processed for 3 minutes by the dry stripper (product made from SAMUKO International), and the organic substance on the front face of a

substrate was removed. It fixed to the substrate electrode holder of the vacuum evaporation equipment (product made from Japanese Vacuum technology) of marketing of this glass substrate, 200mg (H<sub>2</sub>) of hole-injection ingredients was paid to the resistance heating boat made from molybdenum, and the vacuum tub was decompressed up to  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa. Then, said boat was heated to 330 degrees C, H<sub>2</sub> was vapor-deposited on the transperence support substrate with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and the layer of 60nm of thickness was produced. The substrate temperature at this time was a room temperature. As a result of leaving the obtained thin film in air, it checked that recrystallization did not produce after three weeks.

[0076] The example 3 (thermal degradation measurement 2) of reference 200mg of TPD(s) was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and the film was produced like the example 2 of reference except having heated said boat to 220 degrees C. As a result of leaving the obtained thin film in air, the point becoming cloudy began to arise after about two weeks and in the transperence thin film. When this point becoming cloudy was observed with the optical microscope, it turned out that it is crystal growth, and it became clear that recrystallization had arisen. From the result obtained in the above-mentioned examples 1-3 of reference, the hole-injection ingredient used by this invention is understood that the melting point and T<sub>g</sub> are high and

thermal degradation is small.

[0077] What produced ITO by the thickness of 100nm with vacuum deposition on the example 125mmx75mmx1.1mm glass substrate (Hoya make) was used as the transperence support substrate. Subsequently, after performing ultrasonic cleaning for this transperence support substrate in order using propyl alcohol, pure water, and isopropyl alcohol, desiccation nitrogen was sprayed and the solvent was removed from the substrate front face. Furthermore, it is this transperence support substrate UV/O3 It processed for 3 minutes by the dry stripper (product made from SAMUKO International), and the organic substance on the front face of a substrate was removed. It fixed to the substrate electrode holder of the vacuum evaporatono equipment (product made from Japanese Vacuum technology) of marketing of this transperence support substrate, and 200mg (Alq) of aluminum complexes of 8-hydroxyquinoline was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and 200mg (H<sub>2</sub>:BCzVBi) of hole-injection ingredients was paid to another boat made from molybdenum, and the vacuum tub was decompressed up to 1x10<sup>-4</sup> to 4 Pa. Then, said boat of H<sub>2</sub> entering was heated to 330 degrees C, H<sub>2</sub> was vapor-deposited on the transperence support substrate with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and the hole injection layer of 60nm of thickness was produced. The substrate temperature at this time was a room temperature. Subsequently, 50nm



laminating vacuum evaporation was carried out from another boat on the hole injection layer, having used Alq as the luminous layer, without taking this out from a vacuum tub. The boat temperature at this time was [ 0.2-0.4nm /and the substrate temperature of 240-250 degrees C and an evaporation rate ] room temperatures a second. The obtained laminating was taken out from the vacuum tub, the mask made from stainless steel was installed, and it fixed to the substrate electrode holder again. Next, magnesium ribbon 1g was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and another resistance heating filament made from a tungsten was equipped with Ag500mg. Then, the vacuum tub was decompressed up to  $2 \times 10^{-4}$  Pa, the above-mentioned boat was heated, another boat also heated Ag to the evaporation rate of 0.1-0.2nm/second, and coincidence, and magnesium was vapor-deposited with the evaporation rate of 1-2nm/second. Thus, on the luminous layer, 150nm laminating vacuum evaporation was carried out, and magnesium and the mixed metal electrode of Ag were used as the counterelectrode. As a result of impressing direct-current 8V by making an ITO electrode into an anode plate, having made this mixed metal electrode as cathode, currents are 23 mA/cm<sup>2</sup>. Extent flow and a green homogeneity light were obtained. 700 cd/m<sup>2</sup> and the luminous efficiency of luminescence brightness were 1.2-lumen/W as a result of spectrometry. Moreover, as a result of performing life test for this component in

nitrogen-gas-atmosphere environment, it is initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup>. The half-life was 600 hours.

[0078] The organic EL device was produced like the example 1 except having used the compound shown in the 3rd table as an example 2 - 19 hole-injection ingredients. The result of the evaluation trial performed like the example 1 is shown in the 3rd table.

[0079]

[Table 8]

第 3 表

実施例	正孔注入層	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光寿命 (時間)
2	H 6	7	3 0	8 9 0	3 4 0
3	H 7	6	3 0	5 6 0	2 5 0
4	H 1 8	6. 5	2 5	9 6 0	3 2 0
5	H 1 9	5. 2	3 0	1 2 0 0	5 4 0
6	H 1	7	4 0	7 5 0	2 2 0
7	H 1 7	6	5 0	1 5 0 0	1 7 0
8	H 3	7	4 5	1 6 0 0	6 0 0
9	H 2 0	6	1 5	5 4 0	4 5 0
1 0	H 2 1	7	2 1	6 4 0	5 0 0
1 1	H 2 2	5. 4	3 5	5 7 0	6 0 0
1 2	H 2 3	6. 5	2 4	1 1 0 0	7 0 0
1 3	H 2 4	7. 5	3 1	4 9 0	8 0 0
1 4	H 2 5	6. 0	2 1	9 8 0	1 2 0 0
1 5	H 2 6	7. 5	2 5	7 6 0	1 4 0 0
1 6	H 2 7	7. 0	1 5	9 0 0	6 0 0
1 7	H 2 8	5. 6	2 5	8 5 0	7 0 0
1 8	H 2 9	5. 5	3 5	7 4 0	4 0 0
1 9	H 3 0	7. 0	4 5	2 0 0 0	3 5 0

[0080] What produced ITO by the thickness of 100nm with vacuum deposition on the example of comparison 125mmx75mmx1.1mm glass substrate (Hoya make) was used as the transparence support substrate. Subsequently, after performing

ultrasonic cleaning for this transperence support substrate in order using propyl alcohol, pure water, and isopropyl alcohol, desiccation nitrogen was sprayed and the solvent was removed from the substrate front face. Furthermore, it is this transperence support substrate UV/O3 It processed for 3 minutes by the dry stripper (product made from SAMUKO International), and the organic substance on the front face of a substrate was removed. It fixed to the substrate electrode holder of the vacuum evaporationo equipment (product made from Japanese Vacuum technology) of marketing of this transperence support substrate, and 200mg of TPD(s) was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and 200mg of Alq(s) was put into another boat made from molybdenum, and the vacuum tub was decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Then, said boat containing TPD was heated to 220 degrees C, TPD was vapor-deposited on the transperence support substrate with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and the hole injection layer of 60nm of thickness was produced. The substrate temperature at this time was a room temperature. Subsequently, 50nm laminating vacuum evaporationo was carried out from another boat on the hole injection layer, having used Alq as the luminous layer, without taking this out from a vacuum tub. The boat temperature at this time was [ 0.2-0.4nm /and the substrate temperature of 240-250 degrees C and an evaporation rate ] room temperatures a second. The obtained laminating was

taken out from the vacuum tub, the mask made from stainless steel was installed, and it fixed to the substrate electrode holder again. Next, magnesium ribbon 1g was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and another resistance heating filament made from a tungsten was equipped with Ag500mg. Then, the vacuum tub was decompressed up to  $2 \times 10^{-4}$  Pa, the above-mentioned boat was heated, another boat also heated Ag to the evaporation rate of 0.1-0.2nm/second, and coincidence, and magnesium was vapor-deposited with the evaporation rate of 1-2nm/second. Thus, on the luminous layer, 150nm laminating vacuum evaporation was carried out, and magnesium and the mixed metal electrode of Ag were used as the counterelectrode. As a result of impressing direct-current 6V by making an ITO electrode into an anode plate, having made this mixed metal electrode as cathode, currents are 32 mA/cm<sup>2</sup>. Extent flow and a green homogeneity light were obtained. 900 cd/m<sup>2</sup> and the luminous efficiency of luminescence brightness were 1.5-lumen/W as a result of spectrometry. Moreover, as a result of performing life test for this component in nitrogen-gas-atmosphere mind, it is initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup>. The half-life was 100 hours. This example of a comparison has the fault that a component life is short, by degradation and thermal degradation by energization, although early luminous efficiency is excellent.

[0081]

[Effect of the Invention] Like the above, the organic EL device of this invention prevents energization degradation, thermal degradation, and pinhole formation, and makes reinforcement of a component possible. Therefore, the use as components for a display, such as a display of various devices and a light emitting device, with the effective organic EL device of this invention is expected.